

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-174993

(P2001-174993A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テームト* (参考)

G 0 3 F 7/038

5 0 5

G 0 3 F 7/038

5 0 5

2 H 0 2 5

C 0 8 L 33/06

C 0 8 L 33/06

4 J 0 0 2

G 0 3 F 7/004

5 0 3

G 0 3 F 7/004

5 0 3 A

7/027

5 0 2

7/027

5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平11-356969

(22) 出願日

平成11年12月16日 (1999. 12. 16)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 横山 義之

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 服部 孝司

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線組成物およびパタン形成方法

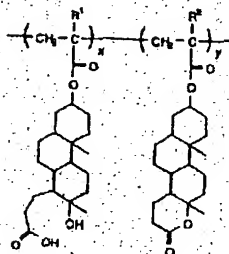
(57) 【要約】

【課題】 遠紫外光領域で透明、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持ち、水性アルカリ現像液で膨潤することなく微細パタンを現像できるネガ型感放射線組成物を提供する。

【解決手段】 化学式 (1) で示される繰り返し単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有する (ここで、R¹、R²は水素原子またはメチル基、x、yはそれぞれx+y=1、0<x≤1、0≤y<1を満たす任意の数、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000である)。

【化1】

化学式 (1)

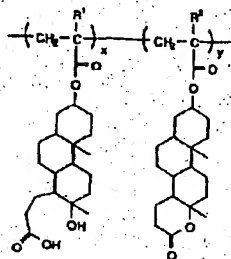


【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも化学式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線組成物。

【化1】

化学式(1)

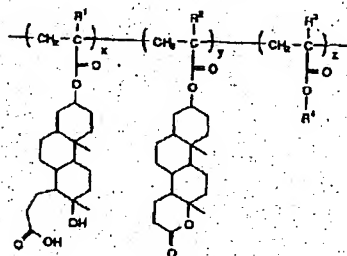


ただし、上記化学式(1)において、 R^1 、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、 x 、 y はそれぞれ $x+y=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ を満たす任意の数であり、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000とする。

【請求項2】請求項1に記載の感放射線組成物において、上記重合体が、化学式(2)で示される重合体であることを特徴とする感放射線組成物。

【化2】

化学式(2)



ただし、上記化学式(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子またはメチル基、 R^4 は少なくとも共役した不飽和結合を持たない脂環族構造であり、 x 、 y 、 z はそれぞれ $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z < 1$ を満たす任意の数であり、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000とする。

【請求項3】請求項1または2に記載の感放射線組成物において、上記重合体に対して上記酸発生剤を0.1重量部から50重量部用いることを特徴とする感放射線組成物。

【請求項4】所定の基板上に請求項1から3のいずれか記載の感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、前記塗膜に所定パターン状に活性放射線を照射する工程、前記活性放射線の照射後に基板を加熱する工程、前記基板の加熱後に上記塗膜をアルカリ水溶液からなる現像液にさらして、活性放射線の未照射部を除去する工程からなることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】請求項4に記載のパターン形成方法において、上記活性放射線に波長250nm以下の遠紫外光を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】請求項4または5に記載のパターン形成方法において、上記活性放射線にArFエキシマレーザ光を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】請求項4から6のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記所定のパターンの活性化学線が位相シフトマスクを介したArFエキシマレーザ光であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】請求項4から7のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記現像液がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む水溶液であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】請求項4から8のいずれかに記載のパターン形成方法により、半導体基板上にレジストパターンを形成する工程、上記レジストパターンをもとに上記半導体基板をエッチング加工する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置等の製造プロセスにおける微細加工技術に用いられる感光性組成物およびそれを用いたマイクロリソグラフィプロセス、およびこのマイクロリソグラフィプロセスを含む半導体装置等の製造方法に関する。さらに詳しくは、現用の紫外光源である高圧水銀ランプやKrFエキシマレーザ等より短波長の線源であるArFエキシマレーザ光等の波長250nm以下の遠紫外光を用いた光リソグラフィプロセスに好適なネガ型の感放射線組成物およびパターン形成方法および半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体等の電子装置中にミクロンあるいはサブミクロン単位の微細パターンを作り込むフォトリソグラフィ技術は、量産微細加工技術の中核を担ってきた。最近の半導体装置の高集積化、高密度化の要求は、微細加工技術に多くの進歩をもたらした。特に最小加工寸法が露光波長に迫るのに伴い、高圧水銀ランプのg線(436nm)、i線(365nm)からKrFエキシマレーザ(248nm)と、より短波長の光源を用いたフォトリソグラフィ技術が開発されてきた。これら露光波長の変更に応じて、フォトレジストもそれぞれの波長に対応した材料が開発されてきた。

【0003】従来、これらの波長に適したフォトレジストでは、各々感光剤あるいは感光機構は異なるが、いずれもフェノール性水酸基を有する樹脂あるいは高分子材料の水性アルカリ可溶性を利用した水性アルカリ現像が工業的に利用されてきた。これら樹脂あるいは高分子材料は必然的に芳香環を多く含み、これはレジストパターン形成後のドライエッチング工程でのエッチング耐性を高める化学構造要素でもあった。

【0004】近年、最小加工寸法が0.25ミクロンよりさらに小さい領域の加工にむけて、ArFエキシマレ

ーザ（193nm）を光源に用いたフォトリソグラフィへの期待が大きくなっている。しかし、この波長は芳香環による吸収極大にあたり、従来工業的に利用されてきた芳香環構造を主成分とするフォトレジスト材料では、露光潜像を形成できる範囲がフォトレジスト膜のごく表面に限定され、水性アルカリ現像により微細なレジストパターンを形成するのが困難であった。

【0005】上記ArFエキシマレーザの波長193nmで透過率の高いレジスト用高分子材料としては、PMM A（ポリメタクリル酸メチル）などが知られているが、これは工業的に有利な水性アルカリ現像を適用できない。また、ドライエッチング耐性や感度においても実用性からはるかに離れている。

【0006】これに対して、この波長領域で透過率が高く、かつドライエッチング耐性も高い種々のレジスト材料が提案されている。ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外光領域において透明で、かつドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できる化学構造として、芳香環に代えてアダマンタン骨格の利用が特開平4-39665、特開平5-265212に、同様にノルボルナン骨格の利用が特開平5-80515、特開平5-257284に開示されている。

【0007】また、これらの構造に加えてトリシクロデカニル基等、脂環族構造一般が有効であることは特開平7-28237、特開平8-259626に開示されている。また、特開平8-82925にはメンチル基等のテルペノイド骨格を有する化合物が波長193nmを含む遠紫外光領域で透明で、ドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できると述べられている。

【0008】特開平8-15865には同様の目的で、必ずしもドライエッチング耐性の高くない高分子マトリックスを用いた組成物に、置換アンドロスタン化合物を混合することでドライエッチング耐性を高めうることが示されている。

【0009】ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外光領域で透明な化学構造を持った高分子で、水性アルカリ現像を可能にしたレジスト材料に関しては、特開平4-39665、特開平4-184345、特開平4-226461、特開平5-80515等で開示されているように、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造を利用することが試みられている。これらでは、水性アルカリ現像で現像液に溶解する部分の水性アルカリ可溶性を、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造によっている。

【0010】また、特開平8-259626には、メタクリル酸エステル側鎖に導入された脂環族構造にカルボン酸基を付与した高分子化合物が開示されている。これらは、いずれもアクリル酸またはメタクリル酸エステル等のビニル重合性ポリマの側鎖部にあるカルボン酸構造を利用して水性アルカリ現像を可能としている。

【0011】しかし、従来アルカリ可溶性基として用いられてきたフェノール構造では、 $pK_a=10.0$ （フェノール）であるのに対し、これらのカルボン酸構造では、 $pK_a=4.8$ （酢酸）と値が低く、酸性度が高い。したがって、それらをベース樹脂のアルカリ可溶性基として用いる場合、一般に同じモル分率では、カルボン酸構造を有する樹脂の方が水性アルカリ中での溶解速度が大きく、またフェノール構造を有する樹脂が溶けない低濃度のアルカリ現像液中でも、カルボン酸構造を有する樹脂は溶解する。

【0012】上記のようなカルボン酸を有する樹脂を用いた場合、特開昭62-164045に見られるような架橋剤を用いると、架橋した部分に酸性度が高いカルボン酸が残存するために、そこにアルカリ現像液が浸潤し、膨潤して解像性能が劣化するという問題があった。また、特開平4-165359に見られるように露光で発生した酸によって溶解阻害作用のある化合物が形成されるものを用いると、カルボン酸を有する樹脂では溶解のコントラストがつかず、ネガ型レジストにならないという問題があった。

【0013】これに対してカルボン酸構造を有する樹脂を用いて、非膨潤でネガ型のパターン形成をする方法としては、特開平11-109627に見られる γ -または δ -ヒドロキシカルボン酸構造が、酸触媒反応により γ -ラクトンまたは δ -ラクトン構造に変わることを利用したものが知られている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】発明の第1の目的は、ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外光領域で透明、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持ちながら、水性アルカリ現像液で微細パターンが膨潤することなく現像できる解像性能の優れた感放射線組成物を提供することにある。第2の目的は、そのような感放射線組成物を用いたネガ型のパターン形成方法を提供することである。第3の目的は、そのようなパターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することである。

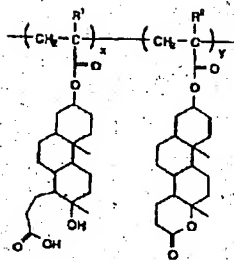
【0015】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明の感放射線組成物は、少なくとも化学式（1）で示される繰り返し単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有するようにしたものである。

【0016】

【化3】

化学式(1)



【0017】ここで、上記化学式(1)において、 R^1 、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、 x 、 y はそれぞれ $x+y=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ を満たす任意の数であり、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000とする。

【0018】上記化学式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体は、高いドライエッチング耐性が得られることが知られている脂環族構造を側鎖に有しており、かつ2個以上共役した不飽和結合を有していないことから、193nmを含む遠紫外領域で透明である。すなわち、本発明の感放射線組成物は高いドライエッチ耐性と193nmを含む遠紫外領域での透明性を兼ね備えている。

【0019】また、上記化学式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体の有する δ -ヒドロキシカルボン酸構造は、カルボン酸のエステル化の相手となるアルコールが分子内のカルボン酸の δ 位に存在することから、酸触媒反応によるエステル化が通常よりも容易に起こり易い。また、カルボン酸と水酸基が同一の環構造に含まれることから、両者は立体的に近づきやすく、エステル化が容易に起こり易い。そのため、高感度でパターン形成ができる。この反応は分子内のエステル化であるので、分子間の架橋等も起きず、単純にカルボン酸の量が露光部と未露光部で変化する。また生成したエステルは、通常用いられているテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液では加水分解されず、現像中も安定である。そのため、溶解速度が大きく変化し、膨潤が避けられ、良好な微細パターンを形成できる。

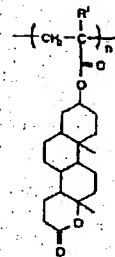
【0020】なお、酸触媒反応を起こすための酸は、活性放射線の照射により酸を発生する酸発生剤を用いることにより実現される。

【0021】また、上記化学式(1) (R^1 は水素原子またはメチル基)で示される繰り返し単位を有する重合体は、化学式(3)で示される繰り返し単位を有する重合体の δ -ラクトン環構造の一部、または全てを加水分解反応により、 δ -ヒドロキシカルボン酸構造とすることで得られる。

【0022】

【化4】

化学式(3)



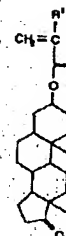
【0023】この加水分解反応における反応条件を選定することにより、重合体中の δ -ヒドロキシカルボン酸構造と、 δ -ラクトン構造の割合を任意に制御することができる。その結果、現像液に対する溶解速度の制御およびレジストの高感度化が可能となる。なお、重合体中の δ -ヒドロキシカルボン酸構造の割合は、その膜形成成分が用いる現像液に可溶になる割合以上であればよい。

【0024】上記化学式(3)で示される繰り返し単位を有する重合体は、化学式(4) (R^1 は水素原子またはメチル基)で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルをラジカル重合し、さらに過酢酸でケトン構造を δ -ラクトン構造に酸化することによって容易に誘導可能である。

【0025】

【化5】

化学式(4)



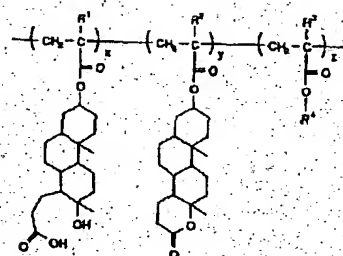
【0026】この時、上記アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとからなる共重合体を用いてもよい。共重合体中のアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの割合を任意に選定することで、現像液に対する溶解速度の制御が可能となる。上記アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルは、アクリル酸またはメタクリル酸を(エビ)アンドロステロンでエステル化することにより容易に得られる。

【0027】また、上記重合体が、化学式(2)で示されるような、つまり、化学式(1)で示される繰り返し単位に、さらに、共役した不飽和結合を持たない脂環基単位を組み合わせた重合体を特徴とする感放射線組成物も本発明において非常に有効である。

【0028】

【化6】

化学式(2)



【0029】ここで、上記化学式(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子またはメチル基、 R^4 は少なくとも共役した不飽和結合を持たない脂環族構造であり、 x 、 y 、 z はそれぞれ $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z < 1$ を満たす任意の数であり、重合体の重量平均分子量は1,000~500,000とする。

【0030】上記化学式(2)において、 R^4 で示される共役した不飽和結合を持たない脂環基としては、シクロヘキシル基、トリシクロ[5.2.1.0]デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、 β -コレスタノール基、コレステロール基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

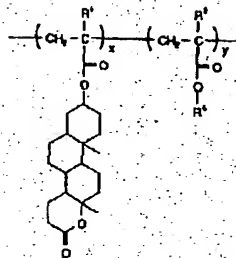
【0031】上記化学式(2)で示される繰り返し単位を有する重合体は、高いドライエッチ耐性と193nmを含む遠紫外領域での透明性を兼ね備えている。また、化学式(2)で示される繰り返し単位を有する重合体の有する δ -ヒドロキシカルボン酸構造は、エステル化が容易に起こり易く、高感度でパタン形成ができる可能性がある。また、この反応は分子内のエステル化であるので、分子間の架橋等も起きず、膨潤が避けられ、微細パタンが形成できる。また生成したエステルは、通常用いられているテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液では加水分解されず、現像中も安定である。

【0032】この重合体は、化学式(5)で示される繰り返し単位を有する重合体の δ -ラクトン環構造の一部、または全てを加水分解反応により、 δ -ヒドロキシカルボン酸構造とすることで得られる。

【0033】

【化7】

化学式(5)



【0034】ここで、化学式(5)において、 R^1 、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^4 は少なくとも共役した不飽和結合を持たない脂環族構造であり、 x 、 y はそれぞれ $x+y=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ を満たす任意

の数である。

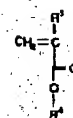
【0035】上記化学式(5)で示される繰り返し単位を有する重合体は、前記化学式(4)で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと化学式

(6)で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとを共重合し、さらに過酢酸で酸化することによって得られる。

【0036】

【化8】

化学式(6)



【0037】ここで、上記化学式(6)において、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^4 は少なくとも共役した不飽和結合を持たない脂環族構造である。

【0038】共重合体の原料であるモノマーの仕込み割合、その他の重合条件を選定することで、容易に化学式(5)で示される繰り返し単位を有する重合体中の δ -ラクトン構造と脂環基構造の割合を任意に制御できる。さらに、加水分解反応における反応条件を選定することにより、化学式(2)で示される繰り返し単位を有する重合体中の δ -ヒドロキシカルボン酸構造、 δ -ラクトン構造および脂環基構造の割合を任意に制御することが可能である。その結果、現像液に対する溶解速度の制御およびレジストの高感度化が可能となり、同時に、かさ高く疎水的な脂環基構造の導入により、現像液の浸潤による膨潤の抑制、酸の拡散制御もできる。なお、重合体中の δ -ヒドロキシカルボン酸構造の割合は、その膜形成成分が用いる現像液に可溶になる割合以上であればよい。

【0039】また、本発明の感放射線組成物中の重合体の重量平均分子量は1,000~500,000が好ましく、より好ましくは1,000~30,000である。また、上記重合体に対して、酸発生剤は、0.1重量部から50重量部用いるのが望ましく、0.5重量部から20重量部用いることがより望ましい。

【0040】上記酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、ジメチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジメチル-4-ヒドロキシナフチルトリフレート等のオニウム塩、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフチルイミド、N-メタンスルホニルオキシナフチルイミド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシシクシイミド、N-パーフルオロオクタンスルホニルオキシシクシイミド等のスルホニルオキシイミド、さらには、スルホン酸エステル等が挙げられるが、活性放射線、例えばArFエキシマレーザ等の照射により酸を発

生するものであればよく、これらに限定されるものではない。また、これらの酸発生剤は、2種類以上を同時に用いてもよい。

【0041】また、本発明の感放射線組成物には、解像性向上やプロセス安定性および保存安定性向上のための、2-ベンジルピリジン、トリベンチルアミン、トリエタノールアミンなどの塩基性化合物や、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラベンチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルホスホニウム等の塩を添加してもよい。これら塩基性化合物や塩は、用いる酸発生剤100重量部に対して、0.01重量部から100重量部を添加することが望ましい。

【0042】また本発明の感光性組成物には、形成したパタンの耐熱性を高めるために、架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミン、1, 3, 4, 6-テトラキス(メトキシメチル)グルコルウリル、1, 4-ジオキサゾー2, 3-ジオールなどを含有させることができる。これらの架橋剤は、感光性組成物の膜形成成分100重量部に対して、0.1重量部から50重量部用いるのが望ましい。

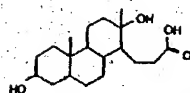
【0043】また、本発明の感光性組成物には、現像液に対する溶解性の制御、解像性向上のために、カルボン酸を有する低分子化合物として、コール酸、アビエチン酸、(エピ)アンドロステロンから誘導可能な化学式

(7)で示される化合物、または上記化合物が複数個結合したオリゴマー等を含有させることができる。これらの低分子化合物は、感光性組成物の膜形成成分100重量部に対して、1重量部から、50重量部用いるのが望ましい。

【0044】

【化9】

化学式(7)



【0045】なお本発明の感光性組成物は、溶液として基板に回転塗布して用いられる。この際用いる溶媒としては、上記の構成成分が十分に溶解し、かつ回転塗布で均一な塗布膜が形成可能な溶媒であれば、いかなる溶媒でもよい。また単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。

【0046】上記第2の目的を達成するために、本発明のパタン形成方法は、上記記載のいずれかの感放射線組成物からなる塗膜を、所定の基板上に形成する工程と、その塗膜に所定のパタンの活性化学線を照射する工程、活性放射線の照射後に基板を加熱する工程、基板の加熱後に塗膜をアルカリ水溶液にさらして活性放射線の未照射部を除去する工程を含むものである。

【0047】本発明で用いる活性放射線は、250nm以

下の遠紫外光、ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光が挙げられる。なお電子線、EUV、エックス線等も用いることができる。本発明で所定のパタンの活性放射線を照射する際は、通常ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光をマスクやレチクルを介して所定のパタン状にする。この際、変形照明法や位相シフトマスクに代表される超解像技術を用いた場合に、より高解像性のパタンが得られるので望ましい。

【0048】本発明で用いるアルカリ現像液は、炭素数1から5のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることが望ましい。

【0049】上記第3の目的を達成するための本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に上記記載のいずれかのパタン形成方法によりレジストパタンを形成し、それをもとに、基板をエッチング加工する工程か、もしくは基板にイオンを打ち込む工程を含むようにしたものである。

【0050】本発明の半導体の製造方法で用いられるエッチング加工法としては、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング等のドライエッチング法や、ウェットエッチング法が挙げられる。

【0051】本発明の半導体装置の製造方法において加工される基板としては、単結晶シリコンなどの表面にCVD法や熱酸化法で形成された二酸化珪素膜、塗布性ガラス膜などの酸化膜、あるいは窒化珪素膜等の窒化膜が挙げられる。またアルミニウムやその合金、タングステンなどの各種金属膜、多結晶シリコン等が挙げられる。

【0052】本発明の半導体装置の製造方法において作られる素子、特にメモリ素子は、微細なパタン形成が可能であることから、その集積度を上げることができる。したがって、素子を小さく作ることができるため、1枚のウェハから取れる素子の数が増えて、歩留まりが向上する。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。まず実施例に先立ち、本発明で用いた材料の合成例を示す。

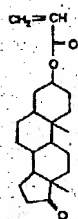
【0054】(合成例1)モノマー(1a)の合成
アンドロステロン5.0gとピリジン1.5gをテトラヒドロフラン(THF)200mlに溶解し、これにアクリル酸クロリド1.6gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を0℃で滴下した。滴下後、さらに室温で数時間攪拌し、沈殿したトリエチルアミン塩酸塩を濾別した。この濾液に酢酸エチル150mlを加え、水100mlで4回水洗した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下におくことで溶媒を取り除くと、残分が結晶化した。これをエタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒から再結晶を行い、化学式(8)で示す白

色の化合物モノマー (1a) を得た。

【0055】

【化10】

化学式(8)

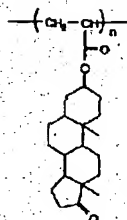


【0056】(合成例2) 重合体 (2c-1) の合成
合成例1で得たモノマー (1a) 4.0gをTHF 40mlに溶解し、反応開始剤として2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.19gを加え、70℃で加熱還流して、6時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン500mlに溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ、これを乾燥して化学式(9)で示す重合体 (2a) を得た。

【0057】

【化11】

化学式(9)



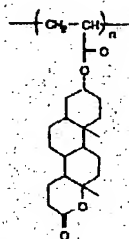
【0058】ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、テトラヒドロフラン中でこのポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が2,800、数平均分子量が2,300であった。

【0059】上記のように合成したポリマー (2a) 3.0gをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、そこに酢酸100mlと過酸化水素水50mlを加え、50℃で数時間攪拌した。反応後、溶媒を減圧留去して減らし、500mlの水の中に注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して、化学式(10)で与えられるδ-ラクトン構造を有する重合体 (2b) を得た。

【0060】

【化12】

化学式(10)



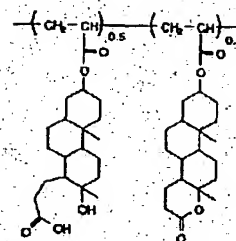
【0061】上記のように合成したポリマー (2b)。

2.5gをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、0.5N水酸化ナトリウム水溶液150mlを加え、2時間攪拌した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約150mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を100mlの水で2回洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。その後溶媒を減圧留去して減らし、n-ヘキサン300mlへ注いでポリマーを析出させ、これを乾燥して白色粉末状のポリマー (2c-1) を得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法によって、化学式(11)の構造が主であることがわかった。

【0062】

【化13】

化学式(11)



【0063】得られたポリマー (2c-1) 100重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフィルタで濾過した。それをシリコン基板上に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。

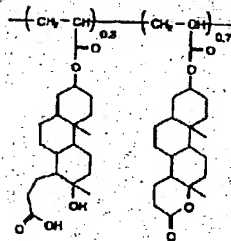
【0064】上記塗布膜 (300nm) をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (濃度0.113重量%) に浸したところ、干渉色の変化しながら5秒間で溶け、残膜が0になった。また、上記溶液をフッ化リチウム基板上に塗布した膜の吸収スペクトルを、真空紫外分光装置 (ARC社製) で測定したところ、膜厚1.0μmで波長193nmの遠紫外光に対する吸光度が0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0065】(合成例3) 重合体 (2c-2) の合成
合成例2で合成したδ-ラクトン構造を有する重合体 (2b) 2.5gをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、合成例2での加水分解反応より穏やかな反応条件 (水酸化ナトリウム水溶液濃度を0.2Nとし、攪拌時間を15分間とした) で加水分解反応を行った。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約150mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を100mlの水で2回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して減らし、n-ヘキサン300mlへ注ぎ、ポリマーを析出させ、これを乾燥して白色粉末状のポリマー (2c-2) を得た。得られたポリマーは、種々の分析法によって、重合体 (2c-1) より重合体中のδ-ヒドロキシカルボン酸構造の割合が少なく、化学式(12)の構造が主であることがわかった。

【0066】

【化14】

化学式(12)



【0067】得られたポリマー(2c-2)100重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径0.2 μm のフィルタで濾過した。それをシリコン基板に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。

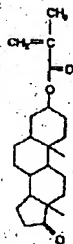
【0068】シリコン基板に塗布した膜(300nm)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度0.113重量%)に浸したところ、干渉色が変わりながら、15秒間で溶け、残膜が0になった。また、上記溶液をフッ化リチウム基板に塗布した膜の吸収スペクトルを、真空紫外分光装置で測定したところ、膜厚1.0 μm で波長193nmの遠紫外光に対する吸光度が、0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0069】(合成例4)モノマー(3a)の合成
アンドロステロン5.0gとピリジン1.5gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、これにメタクリル酸クロリド1.7gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を0℃で滴下した。滴下後、さらに室温で数時間攪拌し、沈殿したトリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液に酢酸エチル150mlを加え、水100mlで4回水洗した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下におくことで溶媒を取り除くと、残分が結晶化した。これをエタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒から再結晶を行い、化学式(13)で示す白色の化合物(3a)を得た。

【0070】

【化15】

化学式(13)

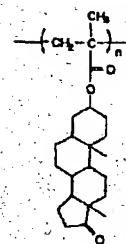


【0071】(合成例5)重合体(4c)の合成
合成例4で得たモノマー(3a)4.0gをTHF40mlに溶解し、反応開始剤として2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.18gを加え、70℃で加熱還流して、6時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン500mlに溶液を注いでポリマーを析出させ、これを乾燥して化学式(14)で示す重合体(4a)を得た。

【0072】

【化16】

化学式(14)



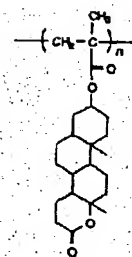
【0073】ゲルパーミューションクロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中でこのポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が26,000、数平均分子量が20,000であった。

【0074】上記のように合成したポリマー(4a)を、合成例2と同様に、過酢酸による酸化を行い、化学式(15)で示す δ -ラクトン構造を有する重合体(4b)を得た。

【0075】

【化17】

化学式(15)

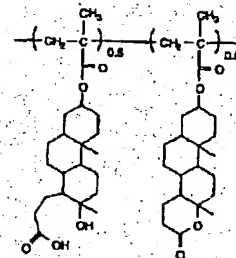


【0076】上記のように合成したポリマー(4b)を、合成例2と同様に、水酸化ナトリウム水溶液により加水分解を行い、 δ -ヒドロキシカルボン酸を有する重合体(4c)を得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から化学式(16)の構造が主であることがわかった。

【0077】

【化18】

化学式(16)



【0078】得られたポリマー(4c)100重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径0.2 μm のフィルタで濾過した。それをシリコン基板に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。塗布膜(300nm)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度0.397重量%)に浸したところ、干渉色が変わりながら、5秒間で溶け、

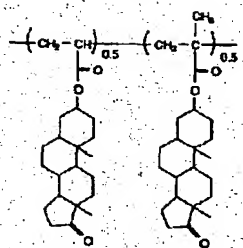
残膜が0になった。上記溶液をフッ化リチウム基板上に塗布し、塗布膜の吸収スペクトルを真空紫外分光装置で測定したところ、193nmの吸光度が、膜厚1.0μmで0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0079】(合成例6)共重合体(5c)の合成
合成例1で得たモノマー(1a)3.0gと、合成例4で得たモノマー(3a)3.1gをTHF50mlに溶解し、反応開始剤として2,2'-アゾビス(イソブクロニトリル)0.29gを加え、70℃で加熱還流して、6時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン500mlへ溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ、これを乾燥して化学式(17)で示す共重合体(5a)を得た。

【0080】

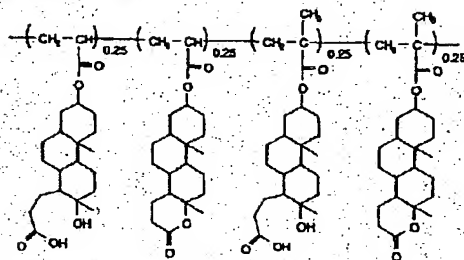
【化19】

化学式(17)



【0081】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量

化学式(19)



【0086】得られたポリマー(5c)100重量部に1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフィルタで濾過した。それをシリコン基板上に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。塗布膜(300nm)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度0.113重量%)に浸したところ、干渉色に変化しながら15秒間で溶け、残膜が0になった。上記溶液をフッ化リチウム基板上に塗布した膜の吸収スペクトルを真空紫外分光装置で測定したところ、193nmの吸光度が膜厚1.0μmで0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0087】(合成例7)モノマー(6a)の合成
β-コレスタノール5.0g、ピリジン1.2gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、これにアクリル酸クロリド1.3gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を0℃で滴下した。滴下後、さらに室温で数時間攪拌し、沈殿したトリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。この濾液に酢酸エチル150mlを加え、水100

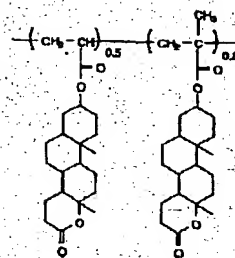
が4.900、数平均分子量が3.800であった。

【0082】上記のように合成したポリマー(5a)を、合成例2と同様に、過酢酸による酸化を行い、化学式(18)で示すδ-ラクトン構造を有する重合体(5b)を得た。

【0083】

【化20】

化学式(18)



【0084】上記のように合成したポリマー(5b)

を、合成例2と同様に、水酸化ナトリウム水溶液により加水分解を行い、δ-ヒドロキシカルボン酸を有する重合体(5c)を得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から化学式(19)の構造が主であることがわかった。

【0085】

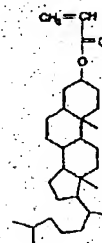
【化21】

mlで4回水洗し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、減圧下で溶媒を取り除くと、残分は結晶化した。これをエタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒から再結晶を行い、化学式(20)で示す白色の化合物(6a)を得た。

【0088】

【化22】

化学式(20)



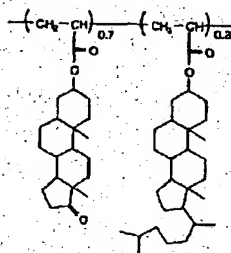
【0089】(合成例8)共重合体(7c)の合成

合成例1で得たモノマー(1a) 3.0gと、合成例7で得たモノマー(6a) 1.7gをTHF 50mlに溶解し、反応開始剤として2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.2gを加え、70℃で加熱還流して、6時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン 500mlへ溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ乾燥して、化学式(21)の共重合体(7a)を得た。

【0090】

【化23】

化学式(21)



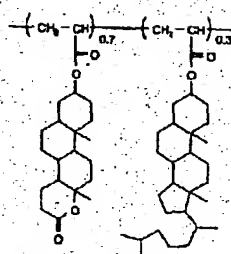
【0091】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が3,000、数平均分子量2,500であった。

【0092】上記のように合成したポリマー(7a)を、合成例2と同様に、過酢酸による酸化を行い、化学式(22)で示す δ -ラクトン構造を有する重合体(7b)を得た。

【0093】

【化24】

化学式(22)

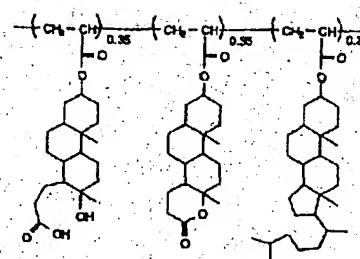


【0094】上記のように合成したポリマー(7b)を、合成例2と同様に、水酸化ナトリウム水溶液により加水分解を行い、 δ -ヒドロキシカルボン酸を有する重合体(7c)を得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から化学式(23)で示す構造が主であることがわかった。

【0095】

【化25】

化学式(23)



【0096】得られたポリマー(7c) 100重量部を1-メトキシ-2-プロパノール 1000重量部に溶解し、孔径0.2 μ mのフィルタで濾過した。それをシリコン基板上に回転塗布し、100℃で2分間ベークして薄膜を得た。塗布膜(300nm)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度0.113重量%)に浸したところ、干渉色に変化しながら15秒間で溶け、残膜が0になった。また、フッ化リチウム基板上に上記溶液を塗布した膜の吸収スペクトルは、真空紫外分光装置で測定した結果、波長193nmでの吸光度が膜厚1.0 μ mで0.25であり、吸収が小さいことがわかった。

【0097】(合成例9) δ -ヒドロキシカルボン酸を有する低分子化合物(8a)の合成

アンドロステロン 5.00gを酢酸 100mlに溶解し、そこに過酸化水素水 50mlを加え、50℃で数時間攪拌した。反応後、溶媒を減圧留去して減らし、0.1N水酸化ナトリウム水溶液 50mlとテトラヒドロフラン 5mlを加え、4時間加熱還流した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約150mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を100mlの水で2回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して白色の化合物(8a)を4g得た。得られた化合物の構造は、種々の分析法から前記化学式(7)に示した構造であることがわかった。

【0098】次に、上記合成した化合物を用いた実施例を用いて、本発明をさらに詳しく述べる。

【0099】(実施例1)合成例2で合成した重合体(2c-1) 100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフレート 1重量部、2-ベンジルピリジン 0.01重量部を1-メトキシ-2-プロパノール 1000重量部に溶解し、孔径0.2 μ mのフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0100】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、100℃で2分間ベークして、膜厚0.3 μ mのレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、波長193nmでの透過率は70%であった。

【0101】ArFエキシマレーザステッパーを用いて、レベンソン型の位相シフトマスクを介してこのレジ

スト膜の露光をおこない、100℃で2分間の露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は7秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の14秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。

【0102】その結果、10mJ/cm²で、ネガ型の0.12μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。なお、得られたパタンのついた基板を、テトラヒドロフランに浸漬したところ、パターンは瞬時に溶解し、架橋が起きていないことがわかった。

【0103】また、加速電圧50kVの電子線描画装置を用いて、このレジストにラインアンドスペースパタンの露光を行った。露光後ベーク、現像はArFエキシマレーザ露光と同じ条件を用いたところ、露光量7μC/cm²で、ネガ型の0.12μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0104】また、このレジスト溶液は、室温(23℃)で7日間保存しても感度、解像度に変化が無く、保存安定性がよいことがわかった。

【0105】上記のレジスト膜について、CHF₃ガスを用いて平行平板型の反応性イオンエッチング装置により、エッチングを行った。条件は、CHF₃流量35sccm、ガス圧10mTorr、RFバイアスパワー150Wを用いた。その結果、このレジストのエッチレートは、市販のノボラック樹脂を1.0とした場合に、1.2であり、ドライエッチング耐性が高いことがわかった。

【0106】(実施例2)実施例1で用いた重合体(2c-1)の代わりに、合成例3で合成した重合体(2c-2)を100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムゾナフレート1重量部、ヨウ化テトラメチルアンモニウム0.01重量部をシクロヘキサノン1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0107】実施例1と同様に、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、100℃で2分間ベークして、膜厚0.3μmのレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、193nmでの透過率は、70%であった。

【0108】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザステッパーで露光し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は18秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の36秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。その結果、5mJ/cm²で、ネガ型の0.12μmライン

アンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0109】さらに上記のレジスト膜について、実施例1の条件でエッチングを行った。その結果、このレジストのエッチングレートは、市販のノボラック樹脂の塗膜のエッチングレートを1.0としたときに、1.2であり、ドライエッチング耐性が高いことがわかった。

【0110】(実施例3)実施例1で用いた重合体(2c-1)の代わりに、合成例5で合成した重合体(4c)を100重量部、酸発生剤N-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフチルイミド1重量部、1.3, 4, 6-テトラキス(メトキシメチル)グルコルウリル10重量部をジアセトンアルコール1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0111】実施例1と同様に、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、100℃で2分間ベークして、膜厚0.3μmのレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、193nmの透過率は74%であった。

【0112】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザステッパーで露光し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.397重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は7秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の14秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。その結果、10mJ/cm²で、ネガ型の0.12μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0113】(実施例4)実施例1で用いた重合体(2c-1)の代わりに、合成例6で合成した重合体(5c)を100重量部、酸発生剤ジメチルフェニルスルホニウムトリフレート3重量部、合成例9で合成した化合物(8a)10重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径0.2μmのフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0114】実施例1と同様に、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、100℃で2分間ベークして、膜厚0.3μmのレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、193nmの透過率は73%であった。

【0115】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザステッパーで露光し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は18秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の3

6秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。その結果 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ でネガ型の $0.12\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0116】(実施例5) 実施例1で用いた重合体(2c-1)の代わりに、合成例8で合成した重合体(7c)を100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフレート3重量部、2-ベンジルピリジン0.01重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1000重量部に溶解し、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフッ素樹脂フィルタを用いて濾過した。

【0117】実施例1と同様に、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、 100°C で2分間ベークして膜厚 $0.3\mu\text{m}$ のレジスト膜を生成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、 193nm の透過率は70%であった。

【0118】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザステッパーで露光し、その後 100°C で2分間露光後ベークを行った。 23°C のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は17秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の34秒間行い、続いて30秒間純水でリンスした。その結果、 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ で、ネガ型の $0.12\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0119】さらに上記のレジスト膜について、 CHF_3 ガスを用いて平行平板型の反応性イオンエッチング装置により、エッチングを行った。条件は、 CHF_3 流量 35sccm 、ガス圧 10mTorr 、RFバイアスパワー 150W を用いた。その結果、このレジストのエッチレートは、市販のノボラック樹脂を1.0とした場合に、1.15であり、ドライエッチング耐性が高いことがわかった。

【0120】(実施例6) 図1に公知のMOS(金属-酸化物-半導体)型トランジスタの断面図を示す。図において11は基板、12はフィールド酸化膜、13はソースコンタクト、14はドレインコンタクト、15は多結晶シリコン、16はソース電極、17はドレイン電極、18はゲート電極、19は保護膜である。同トランジスタは、ゲート電極18に印加する電圧により、ソース電極16およびドレイン電極17間に流れるドレイン電流を制御する構造となっている。

【0121】このような構造を作る工程は十数工程からなるが、それらを大きく分けると、フィールド酸化膜形成までの工程と、ゲート形成までの工程と、最終工程の3つにグループ分けすることができる。ここで、はじめのフィールド酸化膜形成までの工程(図2)には、窒化シリコン膜上でレジストパターンを形成する工程が含まれ

る。このフィールド酸化膜形成を以下の実施例の様にして行った。

【0122】公知の方法により、図2(a)の様にp型シリコンウェハ21上に 50nm の酸化膜22を形成し、その上にプラズマCVDにより 200nm の窒化シリコン膜23を形成し、基板とする。

【0123】この基板に実施例1に示した材料、方法により $0.50\mu\text{m}$ ラインのレジストパターン24の形成を行う(図2(b))。このレジストパターン24をマスクとして、公知の方法で窒化シリコン膜23をエッチングした後(図2(c))、このレジスト24を再びマスクにして、チャンネルストップのためのホウ素のイオン打ち込みを行う。レジスト24を剥離後(図2(d))、窒化シリコン膜23をマスクとする選択酸化により、素子分離領域に $1.2\mu\text{m}$ のフィールド酸化膜25を形成する(図2(e))。

【0124】この後、公知の方法に従ってゲート形成工程と、最終工程を行った。窒化シリコン膜23をエッチング後、ゲートを酸化し、多結晶シリコン26の成長を行う(図2(f))。この基板に、実施例1に示したパターン形成法を用いて、 $0.15\mu\text{m}$ ラインのレジストパターン27の形成を行う(図2(g))。このレジストパターン27をマスクとして、公知の方法で多結晶シリコン26のエッチングを行い、ゲート28を形成する(図2(h))。

【0125】以下の工程は図示を省略するが、ソース、ドレインの薄い酸化膜をエッチングし、ついで多結晶シリコンゲートとソース、ドレインにヒ素を拡散し、多結晶シリコンゲートとソース、ドレイン領域に酸化膜を形成する。ゲート、ソース、ドレインへのアルミニウム配線のためのコンタクトを開口し、アルミニウム蒸着とパタニングを行い、さらに保護膜を形成し、ボンディングのためのパッドを開口する。このようにして図1のようなMOS型トランジスタが形成される。

【0126】ここではMOS型トランジスタについて、特にフィールド酸化膜の形成方法を記述したが、本発明はこれに限らないのは言うまでもなく、他の半導体素子の製造方法、工程に適用できる。

【0127】(実施例7) 本発明の実施例1から5に示したパターン形成方法を使って半導体メモリ素子を作製した。図3は素子製造の主な工程を示す断面図である。図3(a)に示すように、P型のSi半導体31を基板に用い、その表面に公知の素子分離技術を用いて素子分離領域32を形成する。次に、例えば厚さ 150nm の多結晶Siと厚さ 200nm の SiO_2 を積層した構造のワード線33を形成し、さらに化学気相成長法を用いて例えば 150nm の SiO_2 を被着し、異方的に加工してワード線の側壁に SiO_2 のサイドスペア34を形成する。次に通常の方法でn拡散層35を形成する。

【0128】次に図3(b)に示すように、通常の工程

を経て多結晶Siまたは高融点金属シリサイドあるいはこれらの積層膜からなるデータ線36を形成する。次に図3(c)に示すように、通常の工程を経て多結晶Siからなる蓄積電極38を形成する。その後、 Ta_2O_5 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、BST、PZT、強誘電体、あるいはこれらの複合膜などを被着し、キャパシタ用絶縁膜39を形成する。引き続き多結晶Si、高融点金属、高融点金属シリサイド、あるいはAl、Cu等の低抵抗な導体を被着しプレート電極40を形成する。次に図3(d)に示すように、通常の工程を経て配線41を形成する。次に通常の配線形成工程やパッシベーション工程を経てメモリ素子を作製した。

【0129】なお、ここでは、代表的な製造工程のみを説明したが、これ以外は通常の製造工程を用いた。また、各工程の順番が前後しても本発明は適用できる。上記素子製造工程におけるリソグラフィ工程ではほとんどの工程に本発明の実施例1から5に示したを適用したが、ネガ型レジストでパタン形成するのが不向きな工程やパタンの寸法が大きい工程には本発明は必ずしも適用する必要はない。例えばパッシベーション工程での導通孔形成工程や、イオン打ち込みマスク形成工程のパタン形成には本発明は適用しなかった。

【0130】次に、リソグラフィで形成したパタンについて説明する。図4は製造したメモリ素子のメモリ部の代表的なパタン配置を示す。42がワード線、43がデータ線、44がアクティブ領域、45が蓄積電極、46が電極取り出し孔のパタンである。この例においても、ここに示した46の電極取り出し孔形成以外のすべてに本発明の実施例1から3のパタン形成を用いた。ここに示したパタン形成以外でも最小設計ルールを用いている工程では本発明を用いた。

【0131】本発明を用いて作製した素子は、従来法を用いて作製した素子と比較するとパタン間の寸法を小さく

くできた、そのため同じ構造の素子が小さくでき、半導体素子を製造する際に1枚のウェハから製造できる個数が増えて、歩留まりが向上した。

【0132】

【発明の効果】本発明によれば、ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外光領域で透明、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持ちながら、水性アルカリ現像液で微細パタンが膨潤することなく現像でき、解像性能の優れたネガ型の感放射線組成物、およびそれを用いたパタン形成方法、さらにはそれを用いた半導体装置の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】MOS（金属-酸化物-半導体）型トランジスタの断面図。

【図2】本発明のパタン形成方法を用いたフィールド酸化膜およびシリコンゲートの形成工程を示す断面図。

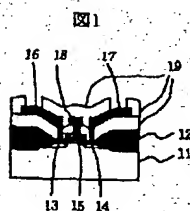
【図3】本発明のパタン形成方法を用いた半導体メモリ素子の製造工程を示す断面図。

【図4】メモリ素子を構成するメモリ部のパタン配置を示す平面図。

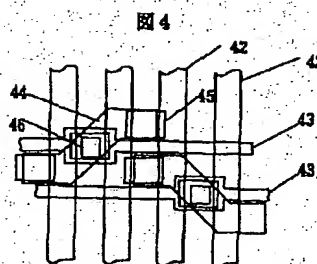
【符号の説明】

11…基板、12…フィールド酸化膜、13…ソースコンタクト、14…ドレインコンタクト、15…多結晶シリコン、16…ソース電極、17…ドレイン電極、18…ゲート電極、19…保護膜、22…酸化膜、24…レジストパタン、25…フィールド酸化膜、26…多結晶シリコン膜、27…レジストパタン、28…多結晶シリコンゲート、31…P型Si半導体基板、32…素子分離領域、33…ワード線、34…サイドスペーサ、35…n拡散層、36…データ線、38…蓄積電極、39…キャパシタ用絶縁膜、40…プレート電極、41…配線、42…ワード線、43…データ線、44…アクティブ領域、46…電極取り出し孔。

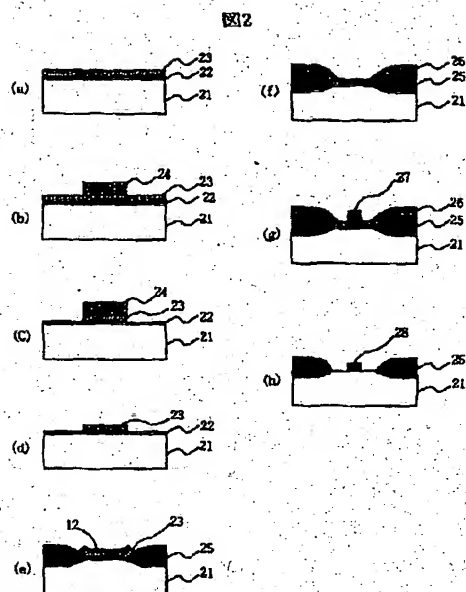
【図1】



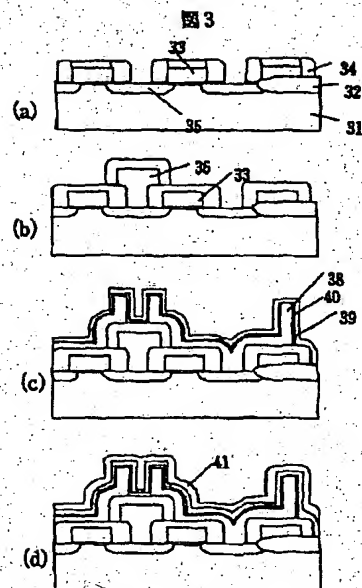
【図4】



【图2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA09 AB16 AC04
AD01 BE00 BE07 BF02 CB43
CB45 FA12 FA17
4J002 BG071 EV236 EV246 EV296
FD200 FD206 GP03 HA05

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-174993

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

C08L 33/06

G03F 7/004

G03F 7/027

(21)Application number : 11-356969

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 16.12.1999

(72)Inventor : YOKOYAMA YOSHIYUKI
HATTORI KOJI

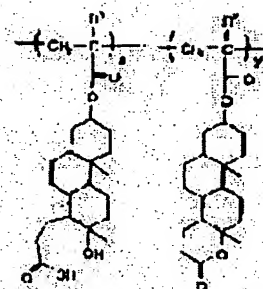
(54) RADIATION SENSITIVE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative type radiation sensitive composition having such a chemical structure as to ensure transparency in the far ultraviolet light region and high dry etching resistance and capable of forming a minute pattern by development with an aqueous alkali developing solution without causing swelling.

SOLUTION: The radiation sensitive composition contains a polymer having repeating units of formula 1 (where R1 and R2 are each H or methyl; (x) and (y) are each an arbitrary number satisfying $x+y=1$, $0<x\leq 1$ and $0\leq y<1$; and the weight average molecular weight of the polymer is 1,000-500,000) and an acid forming agent.

化学式 (1)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

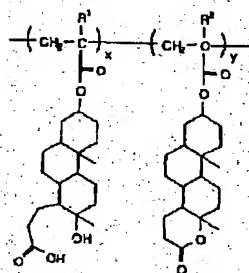
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The admiration radiation constituent characterized by containing the polymer which has the repeat unit shown with a chemical formula (1) at least, and an acid generator.

[Formula 1]

化学式 (1)

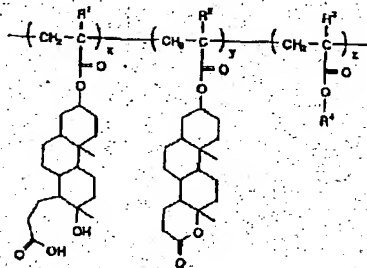


However, in the above-mentioned chemical formula (1), R1 and R2 are a hydrogen atom or a methyl group, x and y are arbitrary numbers which fill $x+y=1$, $0 < x \leq 1$, and $0 \leq y < 1$, respectively, and weight average molecular weight of a polymer is set to 1,000–500,000.

[Claim 2] The admiration radiation constituent characterized by the above-mentioned polymer being a polymer shown with a chemical formula (2) in an admiration radiation constituent according to claim 1.

[Formula 2]

化学式 (2)



However, in the above-mentioned chemical formula (2), R1, R2, and R3 are alicyclic group structures without a hydrogen atom or a methyl group, and the unsaturated bond that conjugated R4 at least; x, y and z are arbitrary numbers which fill $x+y+z=1$, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, and $0 < z < 1$, respectively, and weight average molecular weight of a polymer is set to 1,000–500,000.

[Claim 3] an admiration radiation constituent according to claim 1 or 2 -- setting -- the above-mentioned polymer -- receiving -- the above-mentioned acid generator -- **** for 50 weight sections from the 0.1 weight section -- the admiration radiation constituent characterized by things

[Claim 4] a predetermined substrate top -- either of the claims 1–3 -- the pattern-formation method characterized by the bird clapper from the process which exposes the above-mentioned paint film to the developer which consists of alkali solution after heating of the process which forms the paint film which consists of an admiration radiation constituent of a publication, the process which irradiate activity radiation in the shape of a predetermined pattern at the

aforementioned paint film, the process which heat a substrate after irradiation of the aforementioned activity radiation, and the aforementioned substrate, and removes the non-irradiated section of activity radiation

[Claim 5] The pattern formation method characterized by using far-ultraviolet light with a wavelength of 250nm or less for the above-mentioned activity radiation in the pattern formation method according to claim 4.

[Claim 6] The pattern formation method characterized by using ArF excimer laser light for the above-mentioned activity radiation in the pattern formation method according to claim 4 or 5.

[Claim 7] The pattern formation method characterized by being the ArF excimer laser light to which the activity chemical rays of the above-mentioned predetermined pattern minded the phase shift mask in the pattern formation method of a publication of the claims 4-6.

[Claim 8] The pattern formation method characterized by being the solution to which the above-mentioned developer contains tetramethylammonium hydroxide in either of the claims 4-7 in the pattern formation method of a publication.

[Claim 9] The manufacture method of the semiconductor device characterized by including the process which forms a resist pattern on a semiconductor substrate, and the etching processing process [substrate / semiconductor / above-mentioned] based on the above-mentioned resist pattern by the pattern formation method of a publication in either of the claims 4-8.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture methods, such as a semiconductor device including the micro lithography process using the photosensitive constituent and it which are used for the ultra-fine processing technology in manufacture processes, such as a semiconductor device, and this micro lithography process. further -- detailed -- present -- it is related with the admittance radiation constituent of the negative mold more suitable than the high-pressure mercury lamp which is the ultraviolet light source of business, a KrF excimer laser, etc. for the optical lithography process using far-ultraviolet light with a wavelength [such as ArF excimer laser light which is the line source of short wavelength,] of 250nm or less, the method of a pattern formation method, and the manufacture method of a semiconductor device

[0002]

[Description of the Prior Art] The photolithography technology which makes the detailed pattern of a micron or a submicron unit in electronic instruments, such as a semiconductor, has borne the nucleus of mass-production ultra-fine processing technology. The demand of high integration of the latest semiconductor device and densification brought many progress to ultra-fine processing technology. In connection with especially the minimum processing size approaching exposure wavelength, the photolithography technology using the light source of short wavelength has been developed more with the KrF excimer laser (248nm) from g line (436nm) of a high-pressure mercury lamp, and i line (365nm). According to change of these exposure wavelength, the material corresponding to each wavelength also in the photoresist has been developed.

[0003] Conventionally, in the photoresist suitable for such wavelength, respectively, although a sensitization agent differs from a photosensitive mechanism, the aqueous alkali development using the resin with which all have a phenolic hydroxyl group, or the aqueous alkali fusibility of polymeric materials is used industrially. These resins or polymeric materials was also the chemical structure element with which this raises the etching resistance in the dry etching process after resist pattern formation inevitably, including a ring mostly.

[0004] In recent years, the expectation for the photolithography which used the ArF excimer laser (193nm) for the light source is large towards processing of the field where the minimum processing size is still smaller than 0.25 microns. However, as for this wavelength, it was difficult to be limited very much to a front face and for the range which can form an exposure latent image to form [of a photoresist film] a detailed resist pattern by aqueous alkali development in the absorption maximum by the ring, with the photoresist material which makes a principal component ring structure used industrially conventionally.

[0005] Although PMMA (polymethyl methacrylate) etc. is known for the wavelength of 193nm of the above-mentioned ArF excimer laser as polymeric materials for resists with high permeability, this cannot apply advantageous aqueous alkali development industrially. Moreover, also in dry etching resistance or sensitivity, it is far separated from practicality.

[0006] On the other hand, various resist material also with high dry etching resistance is proposed highly [permeability] in this wavelength field. It replaces with a ring as the chemical structure which is transparent in the far-ultraviolet light field containing the wavelength of 193nm of an ArF excimer laser, and can give dry etching resistance to resist material, and use of an adamantane skeleton is indicated by JP,4-39665,A and JP,5-265212,A, and use of a norbornane skeleton is similarly indicated by JP,5-80515,A and JP,5-257284,A.

[0007] Moreover, in addition to such structures, it is indicated by JP,7-28237,A and JP,8-259626,A that general alicycle group structure, such as a tricyclo deca nil machine, is effective. Moreover, it is said that it is transparent in the far-ultraviolet light field in which the compound which has terpenoid skeletons, such as a menthyl machine, contains the wavelength of 193nm in JP,8-82925,A, and dry etching resistance can be given to resist material.

[0008] For the same purpose, it is shown in the constituent using the macromolecule matrix which is not necessarily high as for dry etching resistance at JP,8-15865,A that dry etching resistance can be raised by mixing a substitution androstane compound.

[0009] By the macromolecule which had the transparent chemical structure in the far-ultraviolet light field containing the wavelength of 193nm of an ArF excimer laser, about the resist material which enabled aqueous alkali development, to use the carboxylic-acid structure of an acrylic acid or a methacrylic acid is tried as indicated by JP,4-39665,A, JP,4-184345,A, JP,4-226461,A, JP,5-80515,A, etc. In these, the aqueous alkali fusibility of the portion which dissolves in a developer in aqueous alkali development is depended on the carboxylic-acid structure of an acrylic acid or a methacrylic acid.

[0010] Moreover, the high molecular compound which gave the carboxylic-acid machine to the alicycle group structure introduced into the methacrylic-ester side chain is indicated by JP,8-259626,A. Each of these is enabling aqueous alkali development using the carboxylic-acid structure in the side-chain section of vinyl polymerization nature polymers, such as an acrylic acid or a methacrylic ester.

[0011] However, with such carboxylic-acid structures, $pK_a=4.8$ (acetic acid) and a value are low to being $pK_a=10.0$ (phenol) with the phenol structure where it has been conventionally used as an alkali fusibility machine, and acidity is high. Therefore, when using them as an alkali fusibility machine of a base resin, generally with the same mole fraction, the resin with which the direction of the resin which has carboxylic-acid structure has carboxylic-acid structure also in the low-concentration alkali developer into which the resin which the dissolution rate in the inside of aqueous alkali is large, and has phenol structure does not melt dissolves.

[0012] If a cross linking agent which is looked at by JP,62-164045,A was used when the resin which has the above carboxylic acid is used, since a carboxylic acid with high acidity remained into the portion which constructed the bridge, there was a problem that an alkali developer permeates there, and swelled and definition ability deteriorated. Moreover, when that in which a compound with dissolution inhibitory action is formed with the acid generated in exposure was used so that JP,4-165359,A might see, by the resin which has a carboxylic acid, the contrast of the dissolution did not stick but there was a problem that it did not become a negative resist.

[0013] On the other hand, that for which gamma- or delta-hydroxycarboxylic acid structure looked at by JP,11-109627,A used changing to gamma-lactone or delta-lactone structure by the acid catalyzed reaction as a method of carrying out pattern formation of a negative mold by non-swelling is known using the resin which has carboxylic-acid structure.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The 1st purpose of invention is to offer the admiration radiation constituent which can be developed without a detailed pattern swelling with an aqueous alkali developer and which was excellent in definition ability, while transparency and dry etching resistance also have the high chemical structure in the far-ultraviolet light field containing the wavelength of 193nm of an ArF excimer laser. The 2nd purpose is offering the pattern formation method of the negative mold which used such an admiration radiation constituent. The 3rd purpose is offering the manufacture method of a semiconductor device of having used such a pattern formation method.

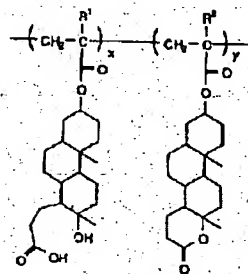
[0015]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the 1st purpose of the above, it is made for the admiration radiation constituent of this invention to contain the polymer which has the repeat unit shown with a chemical formula (1) at least, and an acid generator.

[0016]

[Formula 3]

化学式 (1)



[0017] Here, in the above-mentioned chemical formula (1), R1 and R2 are a hydrogen atom or a methyl group, x and y are arbitrary numbers which fill $x+y=1$, $0 < x < 1$, and $0 < y < 1$, respectively, and weight average molecular weight of a polymer is set to 1,000-500,000.

[0018] Since the polymer which has the repeat unit shown with the above-mentioned chemical formula (1) does not have the unsaturated bond which has the alicycle group structure where it is known that high dry etching resistance will be acquired, in the side chain, and was conjugated two or more pieces, it is transparent in the far-ultraviolet field containing 193nm. That is, the admiration radiation constituent of this invention combines high dry cleaning dirty resistance and the transparency in the far-ultraviolet field containing 193nm.

[0019] Moreover, since the alcohol which serves as a partner of the esterification of a carboxylic acid exists in delta grade of the carboxylic acid in a molecule, delta-hydroxycarboxylic acid structure which a polymer has of having the repeat unit shown with the above-mentioned chemical formula (1) tends to happen more easily [the esterification by the acid catalyzed reaction] than usual. Moreover, since a carboxylic acid and a hydroxyl group are contained in the same ring structure, both tend to approach in three dimensions and the esterification tends to happen easily. Therefore, pattern formation is made in high sensitivity. Since this reaction is esterification in a molecule, bridge formation between molecules etc. does not occur but the amount of a carboxylic acid changes in the exposure section and the unexposed section simply. Moreover, the generated ester is not understood an added water part in the tetrapod alkylammonium hydroxide solution usually used, but is stable also among development. Therefore, a dissolution rate changes a lot, swelling is avoided, and a good detailed pattern can be formed.

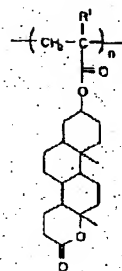
[0020] In addition, the acid for starting an acid catalyzed reaction is realized by using the acid generator which generates an acid by irradiation of activity radiation.

[0021] Moreover, the polymer which has the repeat unit the above-mentioned chemical formula (1) (R1 is indicated to be by hydrogen atom or methyl group) is obtained by making into delta-hydroxycarboxylic acid structure all the delta-lactone all [a part or] of a polymer that has the repeat unit shown with a chemical formula (3) by the adding-water decomposition reaction.

[0022]

[Formula 4]

化学式 (3)



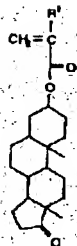
[0023] By selecting the reaction condition in this adding-water decomposition reaction, the rate of delta-hydroxycarboxylic acid structure in a polymer and delta-lactone structure is arbitrarily controllable. Consequently, control of the dissolution rate to a developer and high sensitivity-ization of a resist are attained. In addition, the rate of delta-hydroxycarboxylic acid structure in a polymer should just be beyond a rate that becomes meltable to the developer which the film formation component uses.

[0024] Chemical formula (4) (R1 can carry out the radical polymerization of the acrylic ester or methacrylic ester the polymer which has the repeat unit shown by above-mentioned chemical formula (3) is indicated to be by hydrogen atom or methyl group), and it can guide ketone structure easily by oxidizing in delta-lactone structure by the peracetic acid further.

[0025]

[Formula 5]

化学式 (4)



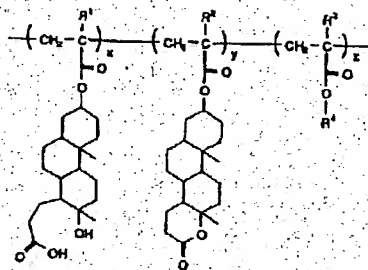
[0026] At this time, you may use the copolymer which consists of the above-mentioned acrylic ester and a methacrylic ester. It becomes controllable [the dissolution rate to a developer] by selecting arbitrarily the rate of the acrylic ester in a copolymer, and a methacrylic ester. The above-mentioned acrylic ester or a methacrylic ester is easily obtained by esterifying an acrylic acid or a methacrylic acid by the androsterone (EPI).

[0027] Moreover, the admiration radiation constituent characterized by the polymer which combined the alicycle machine unit which does not have the conjugated unsaturated bond further also has the above-mentioned polymer very effective in the repeat unit shown with a chemical formula (2) as got blocked and shown with a chemical formula (1) in this invention.

[0028]

[Formula 6]

化学式 (2)



[0029] Here, in the above-mentioned chemical formula (2), R1, R2, and R3 are alicycle group structures without a hydrogen atom or a methyl group, and the unsaturated bond that conjugated R4 at least, x, and y and z are arbitrary numbers which fill $x+y+z=1$, $0 < x \leq 1$, $0 < y < 1$, and $0 < z < 1$, respectively, and weight average molecular weight of a polymer is set to 1,000–500,000.

[0030] In the above-mentioned chemical formula (2), as an alicycle machine without the conjugated unsaturated bond which is shown by R4, although a cyclohexyl machine, tricyclo [5.2.1.0] decyl group, an adamantyl machine, a norbornyl-machine, beta-cholestanol machine, a cholesterol machine, etc. are mentioned, it is not limited to these.

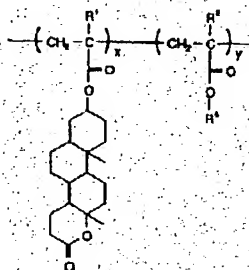
[0031] The polymer which has the repeat unit shown with the above-mentioned chemical formula (2) combines high dry cleaning dirty resistance and the transparency in the far-ultraviolet field containing 193nm. Moreover, the esterification tends to happen easily and delta-hydroxycarboxylic acid structure which a polymer has of having the repeat unit shown with a chemical formula (2) may be able to do pattern formation in high sensitivity. Moreover, since this reaction is esterification in a molecule, bridge formation between molecules etc. does not occur, but swelling is avoided, and it can form a detailed pattern. Moreover, the generated ester is not understood an added water part in the tetrapod alkylammonium hydroxide solution usually used, but is stable also among development.

[0032] This polymer is obtained by making into delta-hydroxycarboxylic acid structure all the delta-lactone all [a part or] of a polymer that has the repeat unit shown with a chemical formula (5) by the adding-water decomposition reaction.

[0033]

[Formula 7]

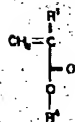
化学式 (5)



[0034] In a chemical formula (5), R1 and R2 are alicycle group structures without a hydrogen atom or a methyl group, and the unsaturated bond that conjugated R4 at least here, and x and y are arbitrary numbers which fill $x+y=1$, $0 < x < 1$, and $0 < y < 1$, respectively.

[0035] The polymer which has the repeat unit shown with the above-mentioned chemical formula (5) copolymerizes the acrylic ester or methacrylic ester shown with the acrylic ester or methacrylic ester shown with the aforementioned chemical formula (4), and a chemical formula (6), and is obtained by oxidizing by the peracetic acid further.

[0036]



[0037] Here, in the above-mentioned chemical formula (6), R₁ is alicyclic group structure without a hydrogen atom or a methyl group, and the unsaturated bond that conjugated R₄ at least.

[0038] The rate of delta-lactone structure in the polymer which has the repeat unit easily shown with a chemical formula (5), and alicyclic machine structure is arbitrarily controllable by selecting the preparation rate of the monomer which is the raw material of a copolymer, and other polymerization conditions. Furthermore, the polymerization which has the repeat unit shown with a chemical formula (2) by selecting the reaction condition in a adding-water decomposition reaction — it is possible to control arbitrarily the rate of delta-hydroxycarboxylic acid structure in the living body, delta-lactone structure, and alicyclic machine structure consequently — control of the dissolution rate to a developer and high-sensitivity-izing of a resist are possible — becoming — simultaneous — bulk — suppression of the swelling by seepage of a developer and diffusion control of an acid can also be performed by introduction of high canal alicyclic machine structure. In addition, the rate of delta-hydroxycarboxylic acid structure in a polymer should just be beyond a rate that becomes meltable to the developer which the film formation component uses.

[0039] Moreover, as for the weight average molecular weight of the polymer in the admiration radiation constituent of this invention, 1,000–500,000 are desirable, and it is 1,000–30,000 more preferably. Moreover, the above-mentioned polymer — receiving — an acid generator — the 0.1 weight sections to ****'s for 50 weight sections — desirable — **** for 20 weight sections from the 0.5 weight sections — things are more desirable.

[0040] As the above-mentioned acid generator, triphenylsulfonium triflate, a triphenylsulfonium nona freight, Onium salts, such as dimethylphenyl sulfonium triflate and dimethyl-4-hydroxy naphthyl triflate, N-trifluoromethane sulfonyloxy naphthyl imide, N-methane sulfonyloxy naphthyl imide, Although a sulfonate etc. is mentioned, sulfonyloxy imide, such as N-trifluoromethane sulfonyloxy SUKUSHI imide and N-perfluoro octane sulfonyloxy SUKUSHIIMIDO, and a further It is not limited to these that what is necessary is just what generates an acid by irradiation of activity radiation, for example, an ArF excimer laser etc. Moreover, two or more kinds may be simultaneously used for these acid generators.

[0041] Moreover, to the admiration radiation constituent of this invention, you may add salts, such as basic compounds, such as 2-benzyl pyridine of the sake the improvement in a definition, and on process stability and a preservation stable disposition, tripropylamine, and a triethanolamine, and tetramethylammonium iodide, chlorination tetrapod pentyl ammonium, an iodation tetraethyl phosphonium. As for these basic compounds or a salt, it is desirable to add the 100 weight sections from the 0.01 weight sections to the acid generator 100 weight section to be used.

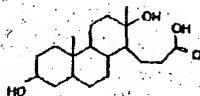
[0042] Moreover, the photosensitive constituent of this invention can be made to contain a hexamethoxy methyl melamine, 1, 3 and 4, 6-tetrakis (methoxymethyl) glucosol URIRU, 1, the 4-dioxane -2, 3-diol, etc. as a cross linking agent in order to raise the thermal resistance of the formed pattern. These cross linking agents have desirable ****'s for 50 weight sections from the 0.1 weight sections to the film formation component 100 weight section of a photosensitive constituent.

[0043] Moreover, the photosensitive constituent of this invention can be made to contain the oligomer which the cholic acid, the abietic acid, the compound shown with the chemical formula (7) which can be guided from an androsterone (EPI), or the above-mentioned compound combined as a low molecular weight compound which has a carboxylic acid for the soluble control and the improvement in a definition to a developer. These low molecular weight compounds have 1 weight section to desirable ****'s for 50 weight sections to the film formation component 100 weight section of a photosensitive constituent.

[0044]

[Formula 9]

化学式 (7)



[0045] In addition, as a solution, the photosensitive constituent of this invention carries out a rotation application, and is used for a substrate. Under the present circumstances, what solvent is sufficient as long as it is the solvent which the above-mentioned constituent can fully dissolve as a solvent to be used, and can form a uniform application film by rotation application. Moreover, even if independent, you may mix and use two or more kinds.

[0046] In order to attain the 2nd purpose of the above, the method of a pattern-formation method of this invention includes the process which forms the paint film which consists of one admiration radiation constituent of the above-mentioned publications on a predetermined substrate, the process which irradiate the activity chemical rays of a predetermined pattern at the paint film, the process which heat a substrate after irradiation of activity radiation, and the process which expose a paint film to an alkaline-water solution after heating of a substrate, and remove the non-irradiated section of activity radiation.

[0047] Vacuum-ultraviolet light [like far-ultraviolet light 250nm or less and ArF excimer laser light] whose activity radiation used by this invention is mentioned. In addition, an electron ray, EUV, X-rays, etc. can be used. In case the activity radiation of a pattern predetermined by this invention is irradiated, vacuum-ultraviolet light usually like ArF excimer laser light is made into the shape of a predetermined pattern through a mask or a reticle. Under the present circumstances, since the pattern of a high definition is obtained when the super resolution technology represented by deformation illumination and the phase shift mask is used, it is desirable.

[0048] As for the alkali developer used by this invention, it is desirable that it is the tetrapod alkylammonium hydroxide solution of carbon numbers 1–5.

[0049] the etching processing process [the manufacture method of the semiconductor device of this invention for attaining the 3rd

purpose of the above forms a resist pattern by one pattern formation method of the above-mentioned publications on a semiconductor substrate, and / substrate] based on it -- or it is made to include the process which drives ion into a substrate

[0050] As an etching processing method used by the manufacture method of the semiconductor of this invention, the dry etching methods, such as plasma etching, reactive ion etching, and reactant ion beam etching, and the wet etching method are mentioned.

[0051] As a substrate processed in the manufacture method of the semiconductor device of this invention, nitrides, such as oxide film such as a silicon-dioxide film formed in front faces, such as single crystal silicon, by CVD or the oxidizing [thermally] method and an application nature glass membrane, or a silicon nitride film, are mentioned. Moreover, various metal membranes, such as aluminum, and the alloy, a tungsten, polycrystal silicon, etc. are mentioned.

[0052] Since detailed pattern formation is possible for the element made in the manufacture method of the semiconductor device of this invention, especially a memory device, they can raise the degree of integration. Therefore, since an element can be made small, the number of the elements which can be taken from one wafer increases, and the yield improves.

[0053]

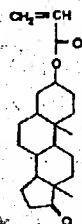
[Embodiments of the Invention] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these. In advance of an example, the synthetic example of the material used by this invention is shown first.

[0054] (Synthetic example 1) The solution which dissolved synthetic androsterone 5.0g and pyridine 1.5g of a monomer (1a) in tetrahydrofuran (THF) 200ml, and dissolved acrylic-acid chloride 1.6g in this at tetrahydrofuran 30ml was dropped at 0 degree C. After dropping, it stirred at the room temperature further for several hours, and the triethylamine hydrochloride which precipitated was carried out the ** exception. After adding 150ml of ethyl acetate to this filtrate and rinsing 4 times by 100ml of water, when the organic layer was dried by anhydrous sodium sulfate and the solvent was removed by Lycium chinense under reduced pressure, the residue crystallized. The white compound monomer (1a) which performs recrystallization from ethanol / tetrahydrofuran mixed solvent, and shows this with a chemical formula (8) was obtained.

[0055]

[Formula 10]

化学式 (8)

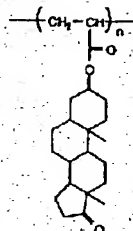


[0056] (Synthetic example 2) Monomer (1a) 4.0g obtained in the example 1 of synthetic composition of a polymer (2c-1) was dissolved in THF 40ml, 2 and 2'-azobis (isobutyronitrile) 0.19g was added as a reaction initiator, heating reflux was carried out at 70 degrees C, and the polymerization was performed for 6 hours. n-hexane 500ml was filled with the solution after the polymerization, polymer was deposited, and the polymer (2a) which dries this and is shown with a chemical formula (9) was obtained.

[0057]

[Formula 11]

化学式 (9)



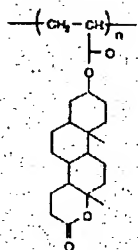
[0058] When the gel permeation chromatography (GPC) investigated the molecular weight of polystyrene conversion of this polymer in the tetrahydrofuran, weight average molecular weight was 2,800 and number average molecular weight was 2,300.

[0059] Polymer (2a) 3.0g compounded as mentioned above was dissolved in tetrahydrofuran 100ml, 100ml of acetic acids and 50ml of hydrogen peroxide solution were added there, and it agitated at 50 degrees C for several hours. After the reaction, reduced pressure distilling off was carried out, the solvent was reduced, and it poured into 500ml water. Precipitate was dried the ** exception and the polymer (2b) which has delta-lactone structure given with a chemical formula (10) was obtained.

[0060]

[Formula 12]

化学式 (10)



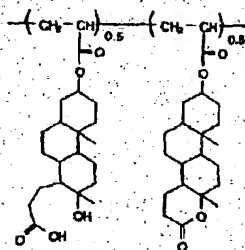
[0061] Polymer (2b) 2.5g compounded as mentioned above was dissolved in tetrahydrofuran 100ml, 150ml of 0.5-N sodium-hydroxide solution was added, and it agitated for 2 hours. Hydrochloric-acid solution was gradually added to it and it was made the precipitate. It

and the organic layer was dried by anhydrous sodium sulfate. After that, reduced pressure distilling off was carried out, the solvent was reduced, it flowed into n-hexane 300ml, polymer was deposited, this was dried, and white powdered polymer (2c-1) was obtained. The structure of the obtained polymer was understood that the structure of a chemical formula (11) is main by various analysis methods.

[0062]

[Formula 13]

化学式 (11)



[0063] The obtained polymer (2c-1) 100 weight section was dissolved in the 1-methoxy-2-propanol 1000 weight section, and it filtered with the filter of 0.2 micrometers of apertures. The rotation application of it was carried out on the silicon substrate, and the thin film was obtained. [100 degrees C] [for 2 minutes]

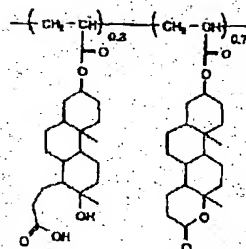
[0064] When the above-mentioned application film (300nm) was dipped in tetramethylammonium hydroxide solution (0.113 % of the weight of concentration), while the interference color changed, it melted in 5 seconds, and the residual membrane was set to 0. moreover, the absorption spectrum of the film which applied the above-mentioned solution on the lithium fluoride substrate — a vacuum ultraviolet — a spectrum — when measured with equipment (product made from ARC), the absorbance to far-ultraviolet light with a wavelength of 193nm is 0.25 in 1.0 micrometers of thickness, and it turns out that absorption is small

[0065] (Synthetic example 3) 2.5g (2b) of polymers which have delta-lactone structure compounded in the example 2 of synthetic composition of a polymer (2c-2) was dissolved in tetrahydrofuran 100ml, and the adding-water decomposition reaction was performed by the reaction condition (sodium-hydroxide solution concentration was set to 0.2 Ns, and churning time was set as for 15 minutes) quieter than the adding-water decomposition reaction in the synthetic example 2. Hydrochloric-acid solution was gradually added to it, and it was made the acescence. It extracted by having added about 150ml of ethyl acetate to this solution, and 100ml water, washed twice the organic layer obtained twice. The organic layer was dried by anhydrous sodium sulfate after washing, after that, reduced pressure distilling off was carried out, the solvent was reduced, it flowed into n-hexane 300ml, polymer was deposited, this was dried, and white powdered polymer (2c-2) was obtained. an analysis method various in the obtained polymer — a polymer (2c-1) — a polymerization — it turns out that there are few rates of delta-hydroxycarboxylic acid structure in the living body, and the structure of a chemical formula (12) is main

[0066]

[Formula 14]

化学式 (12)



[0067] The obtained polymer (2c-2) 100 weight section was dissolved in the 1-methoxy-2-propanol 1000 weight section, and it filtered with the filter of 0.2 micrometers of apertures. The rotation application of it was carried out at the silicon substrate, and the thin film was obtained. [100 degrees C] [for 2 minutes]

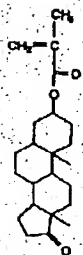
[0068] When the film (300nm) applied on the silicon substrate was dipped in tetramethylammonium hydroxide solution (0.113 % of the weight of concentration), while the interference color changed, it melted in 15 seconds and the residual membrane was set to 0. moreover, the absorption spectrum of the film which applied the above-mentioned solution on the lithium fluoride substrate — a vacuum ultraviolet — a spectrum — when measured with equipment, the absorbance to far-ultraviolet light with a wavelength of 193nm is 0.25 in 1.0 micrometers of thickness, and it turns out that absorption is small

[0069] (Synthetic example 4) The solution which dissolved synthetic androsterone 5.0g and pyridine 1.5g of a monomer (3a) in tetrahydrofuran 200ml, and dissolved 1.7g of methacrylic acid chlorides in this at tetrahydrofuran 30ml was dropped at 0 degree C. After dropping, it stirred at the room temperature further for several hours, and the hydrochloride of a triethylamine which precipitated was carried out the ** exception. After adding 150ml of ethyl acetate to filtrate and rinsing 4 times by 100ml of water, when the organic layer was dried by anhydrous sodium sulfate and the solvent was removed by Lycium chinense under reduced pressure, the residue crystallized. The white compound (3a) in which recrystallization is performed from ethanol / tetrahydrofuran mixed solvent, and this is shown with a chemical formula (13) was obtained.

[0070]

[Formula 15]

化学式 (13)

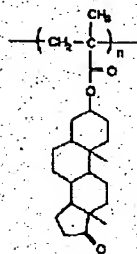


[0071] (Synthetic example 5) Monomer (3a) 4.0g obtained in the example 4 of synthetic composition of a polymer (4c) was dissolved in THF40ml, 2 and 2'-azobis (isobutyronitrile) 0.18g was added as a reaction initiator, heating reflux was carried out at 70 degrees C, and the polymerization was performed for 6 hours. After the polymerization, n-hexane 500ml was filled with the solution, polymer was deposited, and the polymer (4a) which dries this and is shown with a chemical formula (14) was obtained.

[0072]

[Formula 16]

化学式 (14)



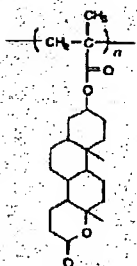
[0073] When the gel permeation chromatography investigated the molecular weight of polystyrene conversion of this polymer in the tetrahydrofuran, weight average molecular weight was 26,000 and number average molecular weight was 20,000.

[0074] Like the synthetic example 2, oxidation according the polymer (4a) compounded as mentioned above to a peracetic acid was performed, and the polymer (4b) which has delta-lactone structure shown with a chemical formula (15) was obtained.

[0075]

[Formula 17]

化学式 (15)

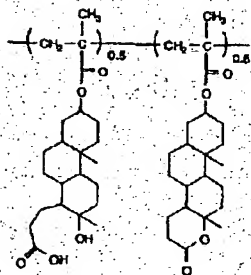


[0076] The polymer (4b) compounded as mentioned above was hydrolyzed by sodium-hydroxide solution like the synthetic example 2, and the polymer (4c) which has delta-hydroxycarboxylic acid was obtained. The structure of the obtained polymer was understood that the structure of a chemical formula (16) is main from various analysis methods.

[0077]

[Formula 18]

化学式 (16)



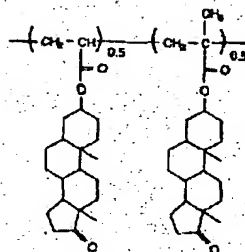
[0078] The obtained polymer (4c) 100 weight section was dissolved in the 1-methoxy-2-propanol 1000 weight section, and it filtered with the filter of 0.2 micrometers of apertures. The rotation application of it was carried out on the silicon substrate, and the thin film was obtained. [100 degrees C.] [for 2 minutes] When the application film (300nm) was dipped in tetramethylammonium hydroxide solution (0.397 % of the weight of concentration), while the interference color changed, it melted in 5 seconds and the residual membrane was set to 0. When the above-mentioned solution was applied on the lithium fluoride substrate and the absorption spectrum of an application film was measured with vacuum purple exterior division light equipment, the absorbance of 193nm is 0.25 in 1.0 micrometers of thickness, and it turns out that absorption is small.

[0079] (Synthetic example 6) Monomer (1a) 3.0g obtained in the example 1 of synthetic composition of a copolymer (5c) and monomer (3a) 3.1g obtained in the synthetic example 4 were dissolved in THF50ml, 2 and 2'-azobis (isobutyronitrile) 0.29g was added as a reaction initiator, heating reflux was carried out at 70 degrees C, and the polymerization was performed for 6 hours. n-hexane 500ml was filled with the solution after the polymerization polymer was deposited, and the copolymer (5a) which dries this and is shown with a

[0080]

[Formula 19]

化学式 (17)



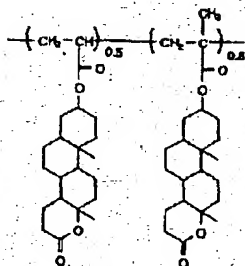
[0081] When the gel permeation chromatography investigated the molecular weight of polystyrene conversion of this polymer in the tetrahydrofuran, weight average molecular weight was 4,900 and number average molecular weight was 3,800.

[0082] Like the synthetic example 2, oxidation according to the polymer (5a) compounded as mentioned above to a peracetic acid was performed, and the polymer (5b) which has delta-lactone structure shown with a chemical formula (18) was obtained.

[0083]

[Formula 20]

化学式 (18)

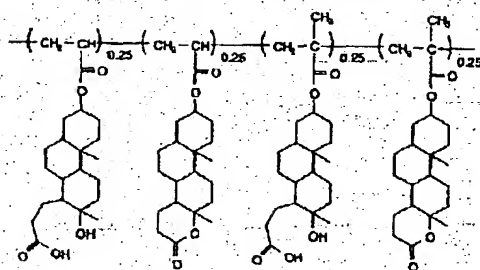


[0084] The polymer (5b) compounded as mentioned above was hydrolyzed by sodium-hydroxide solution like the synthetic example 2, and the polymer (5c) which has delta-hydroxycarboxylic acid was obtained. The structure of the obtained polymer was understood that the structure of a chemical formula (19) is main from various analysis methods.

[0085]

[Formula 21]

化学式 (19)



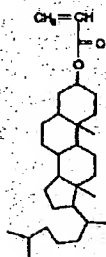
[0086] The obtained polymer (5c) 100 weight section was dissolved in the 1-methoxy-2-propanol 1000 weight section, and it filtered with the filter of 0.2 micrometers of apertures. The rotation application of it was carried out on the silicon substrate, and the thin film was obtained. [100 degrees C] [for 2 minutes] When the application film (300nm) was dipped in tetramethylammonium hydroxide solution (0.113 % of the weight of concentration), while the interference color changed, it melted in 15 seconds, and the residual membrane was set to 0. the absorption spectrum of the film which applied the above-mentioned solution on the lithium fluoride substrate — a vacuum ultraviolet — a spectrum — when measured with equipment, the absorbance of 193nm is 0.25 in 1.0 micrometers of thickness, and it turns out that absorption is small

[0087] (Synthetic example 7) The solution which dissolved synthetic beta-cholesterol 5.0g of a monomer (6a) and pyridine 1.2g in tetrahydrofuran 200ml, and dissolved acrylic-acid chloride 1.3g in this at tetrahydrofuran 30ml was dropped at 0 degree C. After dropping, it stirred at the room temperature further for several hours, and the hydrochloride of a triethylamine which precipitated was carried out the ** exception. 150ml of ethyl acetate was added to this filtrate, and it rinsed 4 times by 100ml of water, and the residue was crystallized, when the solvent was removed under reduced pressure, after drying an organic layer by anhydrous sodium sulfate. The white compound (6a) in which recrystallization is performed from ethanol / tetrahydrofuran mixed solvent, and this is shown with a chemical formula (20) was obtained.

[0088]

[Formula 22]

化学式 (20)

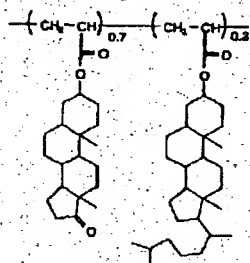


[0089] (Synthetic example 8) Monomer (1a) 3.0g obtained in the example 1 of synthetic composition of a copolymer (7c) and monomer (6a) 1.7g obtained in the synthetic example 7 were dissolved in THF50ml, 2 and 2'-azobis (isobutyronitrile) 0.2g was added as a reaction initiator, heating reflux was carried out at 70 degrees C, and the polymerization was performed for 6 hours. n-hexane 500ml was filled with the solution after the polymerization, and polymer was deposited, it dried, and the copolymer (7a) of a chemical formula (21) was obtained.

[0090]

[Formula 23]

化学式 (21)



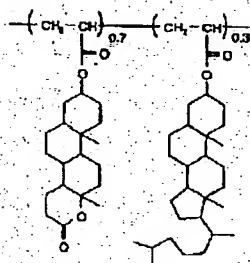
[0091] When the gel permeation chromatography investigated the molecular weight of polystyrene conversion of this polymer in the tetrahydrofuran, weight average molecular weight was 3,000 and number average molecular weight 2,500.

[0092] Like the synthetic example 2, oxidation according to the polymer (7a) compounded as mentioned above to a peracetic acid was performed, and the polymer (7b) which has delta-lactone structure shown with a chemical formula (22) was obtained.

[0093]

[Formula 24]

化学式 (22)

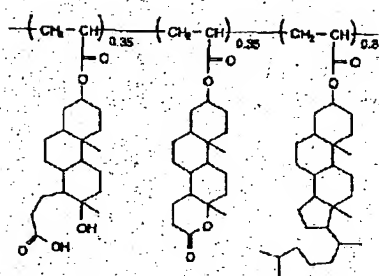


[0094] The polymer (7b) compounded as mentioned above was hydrolyzed by sodium-hydroxide solution like the synthetic example 2, and the polymer (7c) which has delta-hydroxycarboxylic acid was obtained. The structure of the obtained polymer was understood that the structure shown with a chemical formula (23) from various analysis methods is main.

[0095]

[Formula 25]

化学式 (23)



[0096] The obtained polymer (7c) 100 weight section was dissolved in the 1-methoxy-2-propanol 1000 weight section, and it filtered with the filter of 0.2 micrometers of apertures. The rotation application of it was carried out on the silicon substrate, and the thin film was obtained. [100 degrees C] [for 2 minutes] When the application film (300nm) was dipped in tetramethylammonium hydroxide solution (0.113 % of the weight of concentration), while the interference color changed, it melted in 15 seconds, and the residual membrane was set to 0. moreover, the absorption spectrum of the film which applied the above-mentioned solution on the lithium fluoride substrate -- a vacuum ultraviolet -- a spectrum -- as a result of measuring with equipment, an absorbance with a wavelength of 193nm is 0.25 in 1.0 micrometers of thickness, and it turns out that absorption is small.

hydroxycarboxylic acid was dissolved in 100ml of acetic acids, 50ml of hydrogen peroxide solution was added there, and it stirred at 50 degrees C for several hours. After the reaction, reduced pressure distilling off was carried out, the solvent was reduced, 50ml of 0.1-N sodium-hydroxide solution and tetrahydrofuran 5ml were added, and heating reflux was carried out for 4 hours. Hydrochloric-acid solution was gradually added to it, and it was made weak-acid nature. It extracted by having added about 150ml of ethyl acetate to this solution, and 100ml water washed twice the organic layer obtained twice. The organic layer was dried by anhydrous sodium sulfate after washing, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out after that, and 4g (8a) of white compounds was obtained. It turns out that the structure of the obtained compound is the structure shown in the aforementioned chemical formula (7) from various analysis methods.

[0098] Next, this invention is described in more detail using the example using the compound which carried out [above-mentioned] composition.

[0099] (Example 1) The polymer (2c-1) 100 weight section compounded in the synthetic example 2, the acid generator triphenylsulfonium triflate 1 weight section, and the 2-benzyl pyridine 0.01 weight section were dissolved in the 1-methoxy-2-propanol 1000 weight section, and it filtered using the fluororesin filter of 0.2 micrometers of apertures.

[0100] On the silicon substrate processed by the hexamethyldisilazane, the rotation application of the above-mentioned resist solution was carried out, and the resist film of 0.3 micrometers of thickness was generated. [100 degrees C] [for 2 minutes] When the absorption spectrum of this film was measured by the spectrophotometer for ultraviolet and visible region, permeability with a wavelength of 193nm was 70%.

[0101] Using the ArF excimer laser stepper, this resist film was exposed through the Levenson type phase shift mask, and BEKU after exposure for 2 minutes was performed at 100 degrees C. When the resist film was immersed in 23-degree C tetramethylammonium hydroxide solution (0.113 % of the weight), the membranous unexposed section was dissolved in 7 seconds. Then, development was performed for [of the time of the double precision] 14 seconds, then the rinse was carried out with pure water for 30 seconds.

[0102] Consequently, 0.12-micrometer line and the space pattern of a negative mold were obtained by 10 mJ/cm². Under the present circumstances, the swelling of a pattern was not seen. In addition, it turns out that a pattern dissolves the substrate which the obtained pattern attached in an instant when immersed in a tetrahydrofuran, and bridge formation has not occurred.

[0103] Moreover, exposure of a line and a space pattern was performed to this resist using electron-beam-lithography equipment of 50kV of acceleration voltage. When after [exposure] BEKU and development used the same conditions as ArF excimer laser exposure, it is light exposure C/cm² of 7micro, and 0.12-micrometer line and the space pattern of a negative mold were obtained. Under the present circumstances, the swelling of a pattern was not seen.

[0104] Moreover, even if it saves this resist solution for seven days at a room temperature (23 degrees C), there is no change in sensitivity and resolution, and it was understood that preservation stability is good.

[0105] About the above-mentioned resist film, it etched by the parallel monotonous type reactive ion etching system using CHF₃ gas. CHF₃ flow-rate 35sccm, gas pressure 10mTorr, and RF bias power 150W were used for conditions. Consequently, when a commercial novolak resin was set to 1.0, the dirty rate of this resist is 1.2 and was understood that dry etching resistance is high.

[0106] (Example 2) Instead of the polymer (2c-1) used in the example 1, the 100 weight sections, the acid generator triphenylsulfonium nona freight 1 weight section, and the iodation tetramethylammonium 0.01 weight section were dissolved in the cyclohexanone 1000 weight section, and the polymer (2c-2) compounded in the synthetic example 3 was filtered using the fluororesin filter of 0.2 micrometers of apertures.

[0107] Like the example 1, on the silicon substrate processed by the hexamethyldisilazane, the rotation application of the above-mentioned resist solution was carried out, and the resist film of 0.3 micrometers of thickness was generated. [100 degrees C] [for 2 minutes] When the absorption spectrum of this film was measured by the spectrophotometer for ultraviolet and visible region, the permeability in 193nm was 70%.

[0108] It exposed by the ArF excimer laser stepper through the phase shift mask like the example 1, and BEKU after exposure was performed for 2 minutes at 100 degrees C after that. When the resist film was immersed in 23-degree C tetramethylammonium hydroxide solution (0.113 % of the weight), the membranous unexposed section was dissolved in 18 seconds. Then, development was performed for [of the time of the double precision] 36 seconds, then the rinse was carried out with pure water for 30 seconds. Consequently, 0.12-micrometer line and the space pattern of a negative mold were obtained by 5 mJ/cm². Under the present circumstances, the swelling of a pattern was not seen.

[0109] About the further above-mentioned resist film, it etched on condition that the example 1. Consequently, when the etching rate of the paint film of a commercial novolak resin was set to 1.0, the etching rate of this resist is 1.20 and was understood that dry etching resistance is high.

[0110] (Example 3) Instead of the polymer (2c-1) used in the example 1, the 100 weight sections, acid generator N-trifluoromethane sulfonyloxy naphthyl imide 1 weight section, 1, 3 and 4, and 6-tetrakis (methoxymethyl) glucosol URIRU 10 weight section was dissolved in the diacetone alcohol 1000 weight section, and the polymer (4c) compounded in the synthetic example 5 was filtered using the fluororesin filter of 0.2 micrometers of apertures.

[0111] Like the example 1, on the silicon substrate processed by the hexamethyldisilazane, the rotation application of the above-mentioned resist solution was carried out, and the resist film of 0.3 micrometers of thickness was generated. [100 degrees C] [for 2 minutes] When the absorption spectrum of this film was measured by the spectrophotometer for ultraviolet and visible region, the permeability of 193nm was 74%.

[0112] It exposed by the ArF excimer laser stepper through the phase shift mask like the example 1, and BEKU after exposure was performed for 2 minutes at 100 degrees C after that. When the resist film was immersed in 23-degree C tetramethylammonium hydroxide solution (0.397 % of the weight), the membranous unexposed section was dissolved in 7 seconds. Then, development was performed for [of the time of the double precision] 14 seconds, then the rinse was carried out with pure water for 30 seconds. Consequently, 0.12-micrometer line and the space pattern of a negative mold were obtained by 10 mJ/cm². Under the present circumstances, the swelling of a pattern was not seen.

[0113] (Example 4) The compound (8a) 10 weight section which compounded the polymer (5c) compounded in the synthetic example 6 instead of the polymer (2c-1) used in the example 1 in the 100 weight sections, the acid generator dimethylphenyl sulfonium triflate 3 weight section, and the synthetic example 9 was dissolved in the 1-methoxy-2-propanol 1000 weight section, and it filtered using the

fluororesin filter of 0.2 micrometers of apertures.

[0114] Like the example 1, on the silicon substrate processed by the hexamethyldisilazane, the rotation application of the above-mentioned resist solution was carried out, and the resist film of 0.3 micrometers of thickness was generated. [100 degrees C] [for 2 minutes] When the absorption spectrum of this film was measured by the spectrophotometer for ultraviolet and visible region, the permeability of 193nm was 73%.

[0115] It exposed by the ArF excimer laser stepper through the phase shift mask like the example 1, and BEKU after exposure was performed for 2 minutes at 100 degrees C after that. When the resist film was immersed in 23-degree C tetramethylammonium hydroxide solution (0.113 % of the weight), the membranous unexposed section was dissolved in 18 seconds. Then, development was performed for [of the time of the double precision] 36 seconds, then the rinse was carried out with pure water for 30 seconds. As a result, 0.12-micrometer line and the space pattern of a negative mold were obtained by 10 mJ/cm². Under the present circumstances, the swelling of a pattern was not seen.

[0116] (Example 5) Instead of the polymer (2c-1) used in the example 1, the 100 weight sections, the acid generator triphenylsulfonium triflate 3 weight section, and the 2-benzyl pyridine 0.01 weight section were dissolved in the 1-methoxy-2-propanol 1000 weight section, and the polymer (7c) compounded in the synthetic example 8 was filtered using the fluororesin filter of 0.2 micrometers of apertures.

[0117] Like the example 1, on the silicon substrate processed by the hexamethyldisilazane, the rotation application of the above-mentioned resist solution was carried out, and the resist film of 0.3 micrometers of thickness was generated. [100 degrees C] [for 2 minutes] When the absorption spectrum of this film was measured by the spectrophotometer for ultraviolet and visible region, the permeability of 193nm was 70%.

[0118] It exposed by the ArF excimer laser stepper through the phase shift mask like the example 1, and BEKU after exposure was performed for 2 minutes at 100 degrees C after that. When the resist film was immersed in 23-degree C tetramethylammonium hydroxide solution (0.113 % of the weight), the membranous unexposed section was dissolved in 17 seconds. Then, development was performed for [of the time of the double precision] 34 seconds, and the rinse was continuously carried out with pure water for 30 seconds. Consequently, 0.12-micrometer line and the space pattern of a negative mold were obtained by 5 mJ/cm². Under the present circumstances, the swelling of a pattern was not seen.

[0119] About the further above-mentioned resist film, it etched by the parallel monotonous type reactive ion etching system using CHF₃ gas. CHF₃ flow-rate 35sccm, gas pressure 10mTorr, and RF bias power 150W were used for conditions. Consequently, when a commercial novolak resin was set to 1.0, the dirty rate of this resist is 1.15 and was understood that dry etching resistance is high.

[0120] (Example 6) The cross section of a well-known MOS (metal-oxide semiconductor) type transistor is shown in drawing 1. drawing — setting — 11 — a substrate and 12 — a field oxide film and 13 — for polycrystal silicon and 16, as for a drain electrode and 18, a source electrode and 17 are [source contact and 14 / drain contact and 15 / a gate electrode and 19] protective coats This transistor has structure which controls the drain current which flows between the source electrode 16 and the drain electrode 17 by voltage impressed to the gate electrode 18.

[0121] Although the process which makes such structure consists of a process more than ten, if they are roughly divided, a group division can be carried out three, the process to field oxide-film formation, the process to gate formation, and a final process. Here, the process which forms a resist pattern on a silicon nitride film is included in the process (drawing 2) to the first field oxide-film formation. This field oxide-film formation was carried out like the following examples, and was performed.

[0122] By the well-known method, the 50nm oxide film 22 is formed on p type silicon wafer 21 like drawing 2 (a), the 200nm silicon nitride film 23 is formed by plasma CVD on it, and it considers as a substrate.

[0123] The resist pattern 24 of 0.50-micrometer line is formed in this substrate by the material and the method which were shown in the example 1 (drawing 2 (b)). After *****ing a silicon nitride film 23 by the well-known method by using this resist pattern 24 as a mask (drawing 2 (c)), this resist 24 is again used as a mask, and the ion implantation of the boron for a channel stopper is performed. The 1.2-micrometer field oxide film 25 is formed in an isolation field after exfoliating a resist 24 (drawing 2 (d)) by the selective oxidation which uses a silicon nitride film 23 as a mask (drawing 2 (e)).

[0124] Then, the gate formation process and the final process were performed according to the well-known method. The gate is oxidized after etching a silicon nitride film 23, and polycrystal silicon 26 is grown up (drawing 2 (f)). The resist pattern 27 of 0.15-micrometer line is formed in this substrate using the method of the pattern formation method shown in the example 1 (drawing 2 (g)). Polycrystal silicon 26 is etched by the well-known method by using this resist pattern 27 as a mask, and the gate 28 is formed (drawing 2 (h)).

[0125] Although the following processes omit illustration, they ***** the source and an oxide film with a thin drain, subsequently to the polycrystal silicon gate, the source, and a drain diffuse an arsenic, and form an oxide film in the polycrystal silicon gate, the source, and a drain field. Opening of the contact for the aluminum wiring to the gate, the source, and a drain is carried out, the vacuum plating of aluminium and patterning are performed, a protective coat is formed further, and opening of the pad for bonding is carried out. Thus, a MOS transistor like drawing 1 is formed.

[0126] Although the formation method of a field oxide film was described about the MOS transistor especially here, not restricting to this can apply this invention to the manufacture method of other semiconductor devices needless to say, and a process.

[0127] <Example 7> The semiconductor memory element was produced using the pattern formation method shown in the examples 1-5 of this invention. Drawing 3 is the cross section showing the main processes of element manufacture.

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section of an MOS (metal-oxide semiconductor) type transistor.

[Drawing 2] The cross section showing the formation process of the field oxide film and the silicon gate using the pattern formation method of this invention.

[Drawing 3] The cross section showing the manufacturing process of the semiconductor memory element using the pattern formation method of this invention.

[Drawing 4] The plan showing pattern arrangement of the memory section which constitutes a memory device.

[Description of Notations]

11 [— Source contact, 14 / — Drain contact,] — A substrate, 12 — A field oxide film, 13 15 [— A drain electrode, 18 / — Gate electrode,] — Polycrystal silicon, 16 — A source electrode, 17 19 [— A resist pattern, 25 / — Field oxide film,] — A protective coat, 22 — An oxide film, 24 26 [— Polycrystal silicon gate,] — A polycrystal silicon film, 27 — A resist pattern, 28 31 [— Word line,] — A P type Si semiconductor substrate, 32 — An isolation field, 33 34 — side spacer, a 35 — n diffusion layer, and 36 — the data line, 38 — accumulation electrode, the insulator layer for 39 — capacitors, and 40 — a plate electrode, 41 — wiring, 42 — word line, and 43 — the data line, a 44 — active field, and 46 — electrode ejection — a hole

[Translation done.]

* NOTICES *

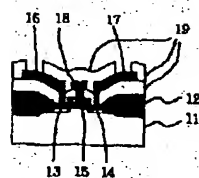
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

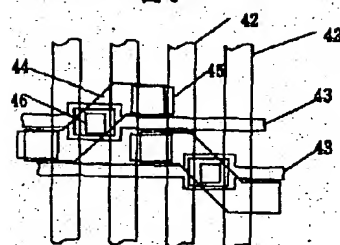
[Drawing 1]

図1



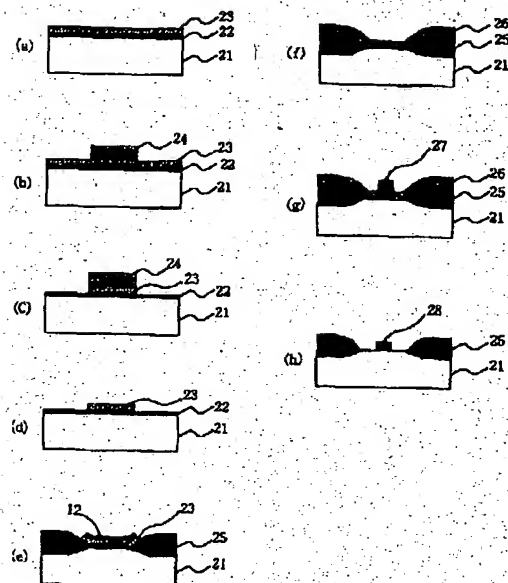
[Drawing 4]

図4

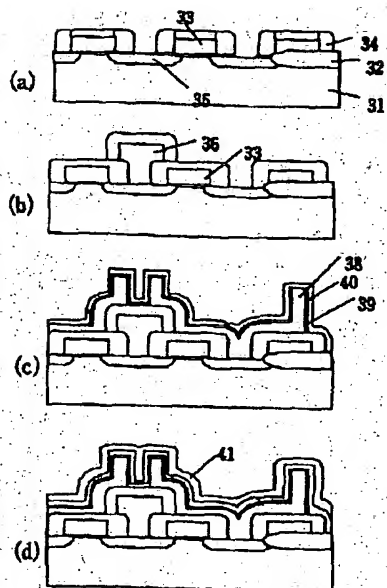


[Drawing 2]

図2



[Drawing 3]



[Translation done.]